

Rhéologie de farines plastifiées et morphologies de leurs mélanges avec du PBAT

Florian Démé, Edith Peuvrel-Disdier, Bruno Vergnes

*MINES ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), UMR CNRS 7635,
BP 207 F-06904 Sophia Antipolis Cedex.*

Résumé : deux farines ont été transformées en mélangeur interne avec l'ajout d'une quantité d'eau constante et deux taux de glycérol. Les farines transformées ont fait l'objet d'une étude rhéologique en mode dynamique. L'une d'elles présente le comportement d'un gel, alors que l'autre s'apparente plus à un fluide viscoélastique. La variation du taux de glycérol ne fait qu'abaisser les viscosités et les modules des farines transformées, mais ne change pas le type de comportement rhéologique. Après cette phase de transformation, une partie de chaque farine a été mélangée avec du polybutylène-adipate-téréphtalate (PBAT). Les morphologies et les comportements rhéologiques des mélanges ont été analysés. Nous essayons de mettre en relation les comportements rhéologiques mesurés et les morphologies observées. Il apparaît que la morphologie du mélange dépend plus du type de comportement rhéologique des farines, gel ou fluide, que de leur niveau de viscosité. Par ailleurs l'évolution des morphologies des mélanges avec le taux de plastifiant est différente en fonction du comportement rhéologique des farines.

Mots clefs : farine, PBAT, glycérol, mélange, rhéologie, morphologie.

1. Introduction

L'étude de mélanges polymère/amidon s'est fortement développée depuis quelques années, principalement pour des applications d'emballage. L'essentiel de ces travaux porte sur des matrices polymères telles que le polyéthylène [1], le polybutylène-adipate-téréphtalate (PBAT) [2], le poly(acide lactique) (PLA) [3] ou la polycaprolactone (PCL) [4]. Des systèmes ternaires ont aussi été étudiés [5]. Les applications dans des domaines tels que la sacherie nécessitent une dispersion de la phase amylacée dans la matrice polymère en des tailles bien inférieures à la taille des granules d'amidon (5 à 20 μm), car les épaisseurs des films plastiques sont de l'ordre de la dizaine de micromètres. Si l'on veut obtenir ce niveau de dispersion, il est nécessaire de détruire la structure native de l'amidon par un mécanisme de fusion et de dispersion. Pour cela, un traitement thermomécanique de la phase amylacée est nécessaire avant de mélanger cette dernière à un autre polymère. Généralement, la morphologie d'un mélange de polymères dépend des caractéristiques rhéologiques (rapport des viscosités et rapport des élasticités) et des fractions volumiques de ces derniers, ainsi que de la tension interfaciale du mélange. Afin de diminuer la tension interfaciale, certains auteurs utilisent des compatibilisants [2, 3]. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons en particulier à l'influence de la rhéologie des farines transformées.

En effet, les comportements des farines transformées sont plus complexes que ceux d'un polymère synthétique industriel [6, 7] : ils dépendent de l'origine botanique de l'amidon, des taux et types de plastifiants utilisés, ainsi que du traitement thermomécanique subi par la phase amylacée. L'eau est le plastifiant naturel de l'amidon, le glycérol est le plastifiant le plus utilisé industriellement pour des applications non alimentaires. Dans cette étude, nous comparerons deux farines différentes, transformées chacune avec deux taux de glycérol, et nous étudierons les morphologies des mélanges farine/PBAT en rapport avec leur comportement rhéologique.

2. Matériaux et méthodes

Deux farines (A et B) ont été fournies par la société ULICE (Riom, France). Le PBAT est un copolymère statistique semi-cristallin. Les motifs constitutifs sont le butylène adipate (BA) et le butylène téréphtalate (BT). Le glycérol a été choisi comme plastifiant des farines, selon deux taux : 15% pour la formule 1 et 30% pour la formule 2 (pourcentages calculés par rapport à la masse totale eau + glycérol + farine). Afin de favoriser la transformation, de l'eau (teneur en eau totale de 20% en masse pour toutes les formulations) est aussi ajoutée au mélange.

La transformation des farines a été faite dans un mélangeur interne Rheocord Haake 600P. Les farines, l'eau et le glycérol sont mélangés manuellement 24 heures à l'avance, puis introduits dans la chambre du mélangeur. Les paramètres de mélangeage sont les suivants : la température est de 125°C, le taux de remplissage de 0,7, la vitesse de rotation de 175 tr/min et la durée de mélange de 8 minutes. Après ce traitement, une partie de la farine est récupérée pour être analysée, l'autre est ensuite mélangée avec le PBAT (même conditions de mélangeage que pour la farine), en gardant toujours le même rapport polymère/farine plastifiée, le PBAT étant la phase majoritaire.

Des photos en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été prises. Des cryo-fractures ont été effectuées sur les mélanges farine transformée/PBAT après une trempe à l'azote liquide. Elles ont été suivies d'une part d'une attaque à l'acide sulfurique 1N pendant 3h avec agitation magnétique, afin de dissoudre la phase amylacée, et d'autre part d'une dissolution de la matrice grâce à un mélange 50/50 acétonitrile/chloroforme. Après ces attaques, les échantillons ont été métallisés par dépôt plasma sous vide Au-Pd. Le MEB utilisé est de marque Philips et de référence XL30 ESEM.

Le comportement rhéologique dynamique du PBAT et des farines transformées a été mesuré sur un rhéomètre ARES (TA Instruments), en géométrie plan/plan avec des plateaux striés de 25 mm de diamètre. Afin de limiter l'évaporation d'eau et de glycérol, les échantillons sont enrobés d'huile silicone après mise en place entre les plateaux.

3. Comportement des farines plastifiées

Les énergies de transformation des farines (énergie mécanique spécifique, EMS), ont été mesurées à partir de l'intégration du couple du malaxeur au cours du temps. Les énergies des différentes farines dans les mêmes conditions de mélangeage sont indiquées dans le tableau 1. Elles sont différentes pour les deux farines, mais dépendent surtout de la formulation utilisée. Cette différence peut être due à la fois à une baisse de viscosité liée à un taux de plastifiant plus élevé et à un effet lubrifiant créé par le glycérol non totalement absorbé dans la formule 2.

Farine	Formule 1	Formule 2
A	111 kWh/t	38 kWh/t
B	228 kWh/t	67 kWh/t

Tableau 1. Energie mécanique spécifique de transformation des farines selon la nature et la formulation.

Des observations au MEB ont montré que les farines sont bien transformées (résultats confirmés en diffraction des rayons X), hormis la présence de quelques granules résiduels.

Soumises à un essai harmonique à 150°C dans le domaine linéaire, les farines montrent différents comportements rhéologiques. La farine A montre un comportement de polymère fondu de très haute masse moléculaire, avec une viscosité complexe ayant une pente de -0,54, et une superposition des modules s'étalant sur plusieurs décades [8, 9] (Fig. 1a). La farine B présente un comportement de type gel, avec $G' > G''$ sur toute la gamme de fréquences, ces deux modules variant peu selon la fréquence. La viscosité complexe η^* a une pente proche de -1 (Fig. 1b).

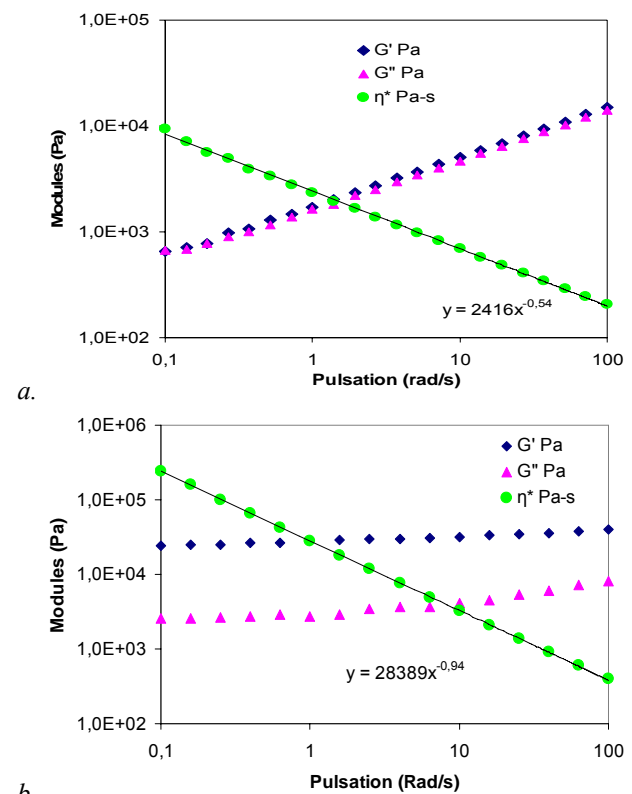


Fig. 1. Comportement des farines à 150°C (formule 2) : a. farine A, b. farine B.

La règle de Cox-Merz s'applique à la matrice PBAT. Les résultats de rhéométrie capillaire ne sont pas présentés ici. En revanche, cette règle ne s'applique pas aux farines transformées, pour lesquelles la viscosité en écoulement s'apparente plus à la partie réelle η' de la viscosité complexe η^* qu'à cette dernière [8, 9].

La Figure 2 compare les parties réelles η' des farines transformées avec la viscosité complexe de la matrice. Le taux de cisaillement maximum atteint au mélangeur interne est d'environ 100 s⁻¹. Dans ces

conditions, les viscosités des deux farines sont équivalentes et, suivant la formulation, voisines ou très inférieures à celle de la matrice PBAT.

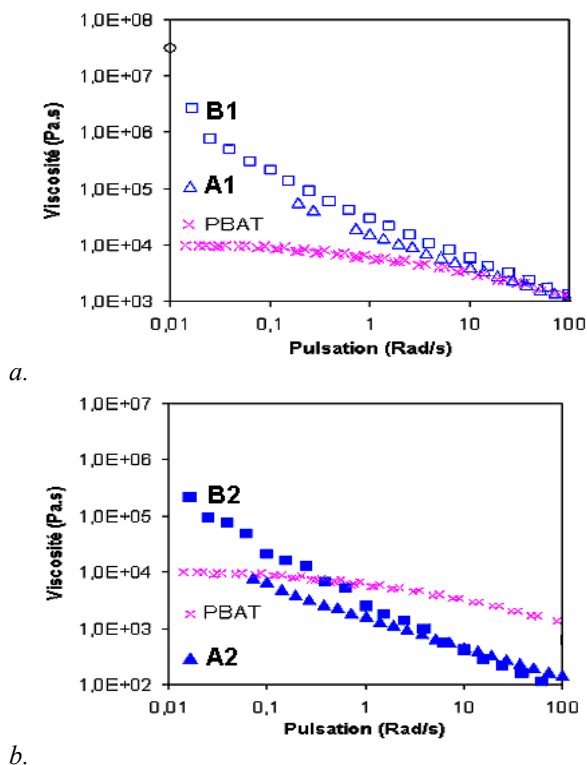


Fig. 2. Partie réelle η' des deux farines et viscosité complexe η^* du PBAT à 150°C.
a. formule 1, b. formule 2.

4. Morphologie des mélanges farine/PBAT

L'observation des morphologies des mélanges farine/PBAT au MEB montre à la fois une grande diversité des morphologies, mais aussi des tailles de la phase amylacée (Figs. 3 à 6).

La farine A donne de larges domaines (plusieurs dizaines de μm), avec une structure nodulaire (Fig. 3) pour la formule 1 et une structure de type co-continu pour la deuxième (Fig. 4). La farine B donne des domaines de taille beaucoup plus réduite (Figs. 5 et 6), avec une phase amylacée sous forme de gouttes plus ou moins allongées. La taille est plus réduite lorsque le taux de glycérol augmente.

La transition entre les morphologies globulaire/co-continue observées avec la farine A suit le comportement classique de mélanges de polymères. En effet, à fractions volumiques et viscosité de la matrice équivalentes, une diminution de viscosité de la phase dispersée peut entraîner une co-continuité.

Les mélanges avec la farine B n'ont pas le même comportement. Contrairement à la farine A, la farine

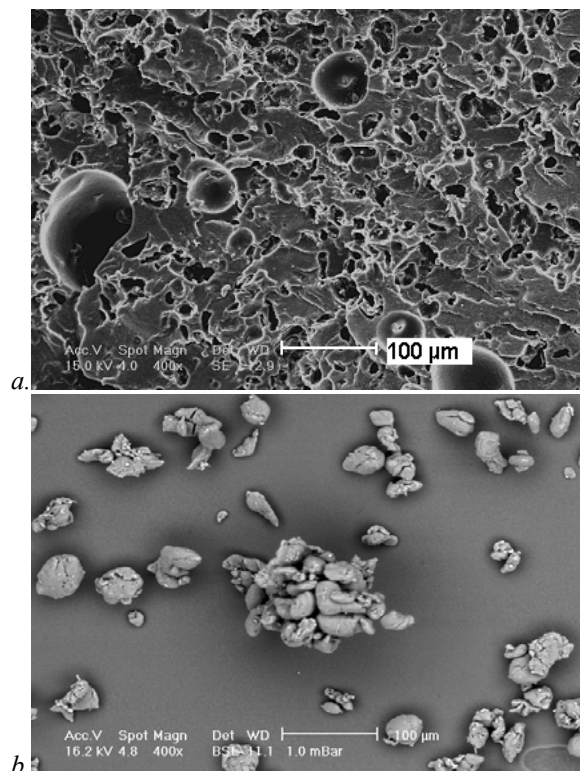


Fig. 3. Cryofracture observée au MEB du mélange PBAT/farine A (formule 1) après dissolution
a. de la phase amylacée, b. du PBAT

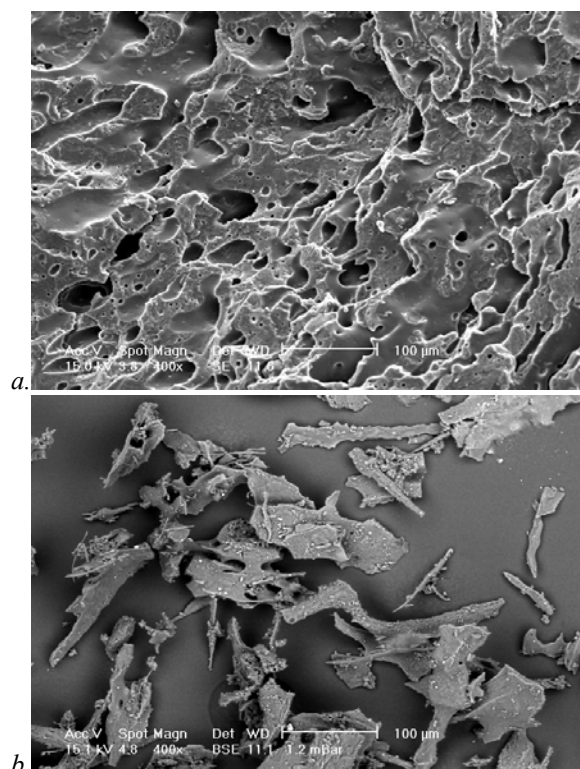


Fig. 4. Cryofracture observée au MEB du mélange PBAT/farine A (formule 2) après dissolution
a. de la phase amylacée, b. du PBAT

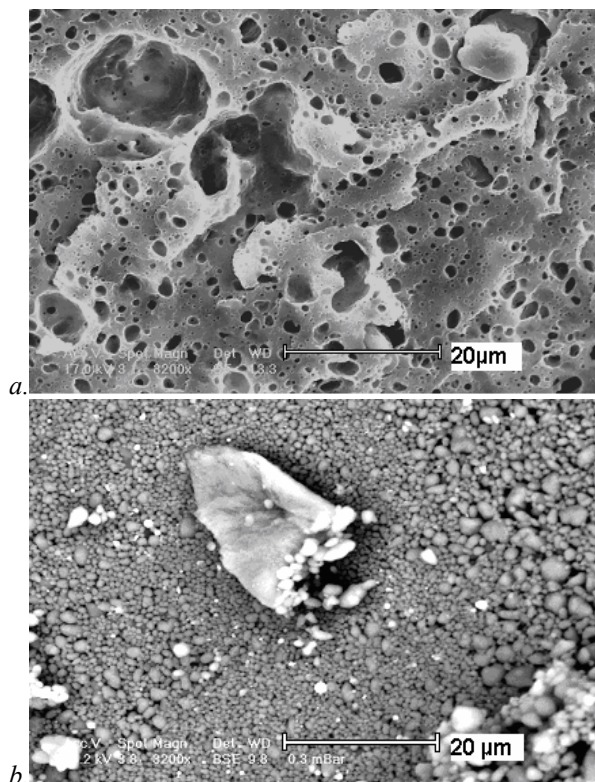


Fig. 5. Cryofracture observée au MEB du mélange PBAT/farine B (formule 1) après dissolution
a. de la phase amylacée, b. du PBAT

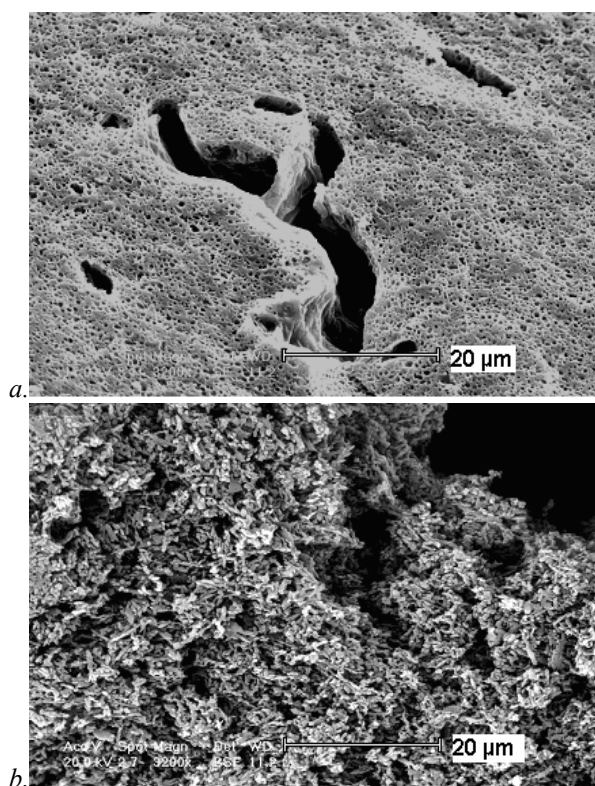


Fig. 6. Cryofracture observée au MEB du mélange PBAT/farine B (formule 2) après dissolution
a. de la phase amylacée, b. du PBAT

B plastifiée a un comportement de gel, avec un domaine linéaire très court. On peut supposer que la rupture des gouttes est favorisée par rapport à la déformation et que leur coalescence est sans doute aussi plus difficile.

5. Conclusion

La morphologie des mélanges farine/PBAT est dominée par le comportement rhéologique des farines transformées. Les évolutions des morphologies avec le taux de plastifiant diffèrent également selon le type de farines. Cela signifie qu'il doit être possible d'ajuster la morphologie d'un mélange farine transformée/ PBAT en jouant sur la nature de la farine et le taux de plastifiant.

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre du projet « Ceremat » (CEREales pour bioMaTériaux à propriétés contrôlées) du pôle de compétitivité « Céréales Vallée », avec le soutien financier du FUI. Les partenaires du projet sont: Ulice, Barbier, Biobasic Environnement, l'ENSCCF, le LPMM et le LMI).

Références

1. F. J. Rodriguez-Gonzalez, B. A. Ramsay, B.D. Favis, *Polymer*, **2003**, 44, 1517-1526.
2. Y. Nabar, J. M. Raquez, P. Dubois, R. Narayan, *Biomacromolecules*, **2005**, 6, 807-817.
3. M. A. Huneault, H. Li, *Polymer*, **2007**, 48, 270-280.
4. L. Averous, L. Moro, P. Dole, C. Fringant, *Polymer*, **2000**, 41, 4157-4167.
5. P. Sarazin, G. Li, W. J. Orts, B. D. Favis, *Polymer*, **2008**, 49, 599-609.
6. G. Della Valle, A. Buléon, P.J. Carreau, P.A. Lavoie, B. Vergnes, *J. Rheol.*, **1998**, 42 (3), 507-525.
7. G. Della Valle, B. Vergnes, D. Lourdin, *Inter. Polym. Process. XII*, **2007**, 5, 471-479.
8. Q. Yang, T. S. Chung, M. Weber, K. Wollny, *Polymer*, **2003**, 50, 524-533.
9. M. G. McKee, S. Unal, G. L. Wilkes, T. E. Long, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 507-539.
10. R. C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. van Dam, A. D. Gotsis, *Polymer*, **1999**, 40, 827-834.